



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 22 837 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**B 63 G 9/02**  
C 01 B 39/02  
F 42 B 19/00

②1 Aktenzeichen: P 43 22 837.2  
②2 Anmeldetag: 8. 7. 93  
④3 Offenlegungstag: 6. 4. 95

DE 43 22 837 A 1

⑦1 Anmelder:  
Buck Werke GmbH & Co, 73337 Bad Überkingen, DE

⑦4 Vertreter:  
Boehmert, A., Dipl.-Ing.; Hoormann, W., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., 28209 Bremen; Goddar, H., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Liesegang, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 80801 München; Stahlberg, W.;  
Kuntze, W.; Kouker, L., Dr.; Huth, M.,  
Rechtsanwälte; Winkler, A., Dr.rer.nat., 28209  
Bremen; Tönhardt, M., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 40593 Düsseldorf; Nordemann, W.,  
Prof. Dr.; Vinck, K., Dr.; Hertin, P., Prof. Dr.; vom  
Brocke, K., 10719 Berlin; Ebert-Weidenfeller, A., Dr.  
jur., Rechtsanwälte, 28209 Bremen

⑦2 Erfinder:  
Krüger, Reinhard, Dipl.-Phys. Dr., 83451 Piding, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Erzeugen von Gasblasen in Wasser sowie Zeolithpartikel zu dessen Durchführung

⑤7 Verfahren zum Erzeugen von Gasblasen in Wasser, insbesondere eines Gasblasenschleiers zur Torpedoabwehr, bei dem Zeolithpartikel, insbesondere Zeolithkugeln, in denen Speichergas gespeichert ist, in das Wasser eingebracht werden, woraufhin das Speichergas von den Zeolithpartikeln unter Blasenbildung desorbiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolithpartikel mindestens einen Zeolithen aus der Gruppe der Typen NaA, NaX, CaA und MgA aufweisen; und daß das Speichergas in Abstimmung auf die Kristallgitterstruktur des Zeolithen derart ausgewählt wird, daß der Moleküldurchmesser im Hinblick auf die Kristallgitterstruktur des/der Zeolith(en) eine maximale Speicherfähigkeit gewährleistet, sowie Zeolithpartikel zur Durchführung dieses Verfahrens.

DE 43 22 837 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von Gasblasen in Wasser, insbesondere eines Gasblasenschleiers zur Torpedoabwehr, bei dem Zeolithpartikel, insbesondere Zeolithkugeln, in denen Speichergas gespeichert ist, in das Wasser eingebracht werden, woraufhin das Speichergas von den Zeolithpartikeln unter Blasenbildung desorbiert, sowie Zeolithpartikel zur Durchführung dieses Verfahrens.

Aus der DE-OS 41 08 965 ist ein Verfahren bekannt, bei dem zur Abwehr von Torpedoangriffen auf Überwasserschiffe von dem betreffenden Überwasserschiff, welches durch einen Torpedo angegriffen wird, ein Mobiler Störer/Täuscher (MST) und ein Blaseneffektor abgesetzt werden, das Überwasserschiff und der abgesetzte MST in Einschwembahnen auf eine Standlinie zufahren, auf der sie sich in entgegengesetzten Richtungen voneinander entfernen, und der abgesetzte Blaseneffektor dadurch eine Blasenwand erzeugt, daß von dem Effektor Zeolithkugeln ausgestoßen werden, an denen vor der Wassereinbringung Ethan absorbiert ist, welches sich im Wasser von den Zeolithkugeln löst und Blasen bildet.

Dieses Verfahren der gattungsgemäßen Art hat sich in der Praxis durchaus bewährt, wobei es sich allerdings herausgestellt hat, daß bei unspezifisch verwendetem Zeolithmaterial selbst dann, wenn das an sich für den vorgesehenen Anwendungszweck beschriebene Speichergas Ethan verwendet wird, keine optimale Blasen-erzeugung gewährleistet ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das gattungsgemäße Verfahren dahingehend weiterzubilden, daß eine optimale geräuschlose Blasen-erzeugung gewährleistet ist, wobei auch Zeolithpartikel zur Durchführung dieses Verfahrens angegeben werden sollen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Zeolithpartikel mindestens einen Zeolithen aus der Gruppe der Typen NaA, NaX, CaA und MgA aufweisen; und daß das Speichergas in Abstimmung auf die Kristallgitterstruktur des Zeolithen derart ausgewählt wird, daß der Moleküldurchmesser im Hinblick auf die Kristallgitterstruktur des/der Zeolith(en) eine maximale Speicherfähigkeit gewährleistet.

Dabei kann vorgesehen sein, daß als Speichergas mindestens ein Gas aus der Gruppe Ethan, Ethylen, Argon, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid verwendet wird.

Die Erfindung schlägt auch vor, daß Zeolithkugeln verwendet werden, die aus pulverförmigem Zeolithmaterial unter Zusatz von Binder hergestellt werden.

Erfindungsgemäß werden weiterhin Zeolithpartikel zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung vorgeschlagen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß das Zeolithmaterial mindestens einen Zeolithen aus der Gruppe der Typen NaA, NaX, CaA und MgA aufweist.

Dabei kann vorgesehen sein, daß in dem Zeolithmaterial wenigstens ein Gas der Gruppe Ethan, Ethylen, Argon, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gespeichert ist.

Die Erfindung sieht auch vor, daß die Zeolithenpartikel als Zeolithkugeln aus pulverförmigem Zeolithmaterial unter Zusatz eines Binders hergestellt sind.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß es gelingt, zu einer optimalen geräuschlosen Gasblasenbildung, welche sich insbesondere zur Durchführung des in der DE-OS 41 08 965 beschriebenen Torpedoabwehrverfahrens eignet, zu kommen, wenn in der beanspruchten Weise spezielle Zeolithmaterialien ver-

wendet und das Speichergas hierauf so abgestimmt wird, daß die Moleküle des Speichergases optimal in die Kristallgitterstruktur des Zeolithen passen.

Unter Zeolithen des Typs A sind dabei Zeolithmaterialien zu verstehen, die sich aus einer räumlichen Kombination von Kubooktaedern, sogenannten  $\beta$ -Käfigen, ergeben, indem Moleküle mit tetraederförmigem Aufbau, wie z. B.  $\text{SiO}_4$  und/oder  $\text{AlO}_4$ , einander abwechselnd als Grundbausteine aneinandergereiht werden, wobei je ein Sauerstoffatom zu beiden Tetraedern gehört. Aus Gründen der elektrischen Neutralität werden Kationen mit eingebaut, wobei sich beispielsweise dann, wenn als Kationen Na, d. h. Natrium, verwendet wird, ein Zeolith des erfindungsgemäß verwendbaren Typs NaA ergibt.

Ein vielflächiges Gebilde mit  $\alpha$ -Käfigen wird als Zeolith des Typs X bezeichnet, d. h. also, wenn als Kation wiederum Natrium verwendet ist, als Zeolith vom Typ NaX. Eine Einheitszelle besteht dabei zu einem großen Teil aus Hohlraum, d. h. also, Zeolith in makroskopischer Form hat eine sehr große innere Oberfläche von 600 bis 700  $\text{m}^2/\text{g}$  Zeolith.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß die Zeolithkristalle mit einem geeigneten Binder, vorzugsweise auf Lehm-basis, zu Kügelchen geformt, woraus sich dann insgesamt die erfindungsgemäß verwendeten Zeolithkugeln ergeben. Durch Verwendung unterschiedlicher Zeolithtypen lassen sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Gasspeicherkapazität und insbesondere die Zeitdauer der Gasabgabe und der Radius der produzierten Gasblasen steuern. Die verwendeten Speichergase werden so ausgewählt, daß sie bei Temperaturen oberhalb  $4^\circ\text{C}$  und Drücken bis 25 bar gasförmig sind, daß sie im Wasser im wesentlichen unlöslich sind, daß der Moleküldurchmesser optimal in die Kristallgitterstruktur des Zeolithen paßt, daß das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit des Speichergases zwecks Einlagerung in den Zeolithen optimal ist, und daß schließlich nur eine geringe Toxizität vorhanden ist.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere bei einem Torpedoabwehrverfahren der eingangs beschriebenen Art eingesetzt, so läßt sich durch entsprechende räumliche Verteilung der Zeolithkugeln beim Ausbringen gewährleisten, daß die Gasblasenschleier kein SONAR-Scheinziel darstellen.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele im einzelnen erläutert sind.

## Beispiel 1

Zeolithkugeln, die aus pulverförmigem kristallinem Zeolithmaterial des Typs NaA hergestellt worden waren, wurden mit Ethylen beladen. Beim Einbringen der Zeolithkugeln in Meerwasser mit einer Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  mittels eines Effektors, wie er in der DE-OS 41 08 965 beschrieben ist, wurde eine Blasenwand aus fein verteilten Gasblasen erzeugt, die sich auf Schallwellen stark dämpfend auswirken.

## Beispiel 2

Aus einer Mischung von pulverförmigen Zeolithen der Typen NaX und MgA wurden unter Verwendung von Binder auf Lehm-basis Zeolithkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm hergestellt. Unter einem Druck von 8 bar wurden die Zeolithkugeln mit einer Mischung aus Argon und Kohlendioxid beladen. Beim Einbringen

in Meerwasser-entsprechend Beispiel 1 erfolgte eine intensive Abgabe von feinen Blasen ohne signifikante Geräuschentwicklung.

Die in den Ansprüchen und der vorstehenden Beschreibung offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

# Patentansprüche

10

1. Verfahren zum Erzeugen von Gasblasen in Wasser, insbesondere eines Gasblasenschleiers zur Torpedoabwehr, bei dem Zeolithpartikel, insbesondere Zeolithkugeln, in denen Speichergas gespeichert ist, in das Wasser eingebracht werden, woraufhin das Speichergas von den Zeolithpartikeln unter Blasenbildung desorbiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolithpartikel mindestens einen Zeolithen aus der Gruppe der Typen NaA, NaX, CaA und MgA aufweisen; und daß das Speichergas in Abstimmung auf die Kristallgitterstruktur des Zeolithen derart ausgewählt wird, daß der Moleküldurchmesser im Hinblick auf die Kristallgitterstruktur des/der Zeolith(en) eine maximale Speicherfähigkeit gewährleistet.

15

20

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Speichergas mindestens ein Gas aus der Gruppe Ethan, Ethylen, Argon, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid verwendet wird.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolithkugeln verwendet werden, die aus pulverförmigem Zeolithmaterial unter Zusatz von Binder hergestellt werden.

4. Zeolithpartikel zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zeolithmaterial mindestens einen Zeolithen aus der Gruppe der Typen NaA, NaX, CaA und MgA aufweist.

35

5. Zeolithpartikel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß indem Zeolithmaterial wenigstens ein Gas der Gruppe Ethan, Ethylen, Argon, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gespeichert ist.

40

6. Zeolithpartikel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zeolithkugel aus pulverförmigem Zeolithmaterial unter Zusatz eines Binders hergestellt ist.

45

50

55

60

65

- Leerseite -